



*KD*  
*45898*

JC523 U.S. PTO  
08/987468



## Bescheinigung

Die Beiersdorf Aktiengesellschaft in Hamburg/Deutschland  
hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Lichtschutzzubereitungen mit einem Gehalt an  
oberflächenaktiven Mono- bzw. Oligoglycerylver-  
bindungen, wasserlöslichen UV-Filtersubstanzen  
und ggf. anorganischen Mikropigmenten"

am 11. Dezember 1996 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-  
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol  
A 61 K 7/42 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 13. August 1997

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Aktenzeichen: 196 51 478.9

Joost

**Beiersdorf Aktiengesellschaft  
Hamburg**

**Beschreibung**

**Lichtschutzzubereitungen mit einem Gehalt an oberflächenaktiven Mono-  
bzw. Oligoglycerylverbindungen, wasserlöslichen UV-Filtersubstanzen und  
ggf. anorganischen Mikropigmenten**

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen, insbesondere hautpflegende kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung wasserfeste Lichtschutzzubereitungen.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutze gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich zumeist um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoessäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da auch

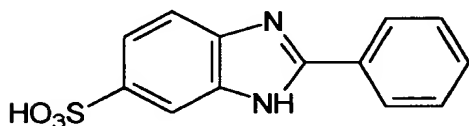
dessen Strahlen Schäden hervorrufen können. So ist erwiesen, daß UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, z.B. Hydroxylradikale. Auch undefinierte radikalische Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singulett-sauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele Andere. Singulett-sauerstoff beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls.

Ferner zählt UV-Strahlung zur ionisierenden Strahlung. Es besteht also das Risiko, daß auch ionische Spezies bei UV-Exposition entstehen, welche dann ihrerseits oxidativ in die biochemischen Prozesse einzugreifen vermögen.

Die 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure bzw. ihre Salze, insbesondere das Natrium-, das Kalium und das TEA-Salz, beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung Eusolex® 232 der Merck AG, welches sich durch folgende Strukturformel auszeichnet:



ist eine an sich vorteilhafte, in Wasser lösliche UV-Filtersubstanz.

UV-Absorber bzw. UV-Reflektoren sind die meisten anorganischen Pigmente, die bekannterweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen.

Die anorganischen Pigmente zeichnen sich an sich durch gute Lichtschutzwirkung aus. Sie haben jedoch den Nachteil, daß es schwierig ist, sie in befriedigender Weise solchen Formulierungen einzuverleiben. Nur wenn die Partikel in der endgültigen Formulierung sehr klein sind, werden sie nach dem Auftragen auf die Haut nicht als störendes „Weißein“ (Bildung von weißen Flecken auf der Haut) beobachtet. Üblicherweise liegen die Partikelgrößen solcher Pigmente im Bereich unter 100 nm. In einer herkömmlichen Emulsion neigen die Partikel mehr oder weniger stark zur Zusammenlagerung zu Agglomeraten, welche bereits unter dem Lichtmikroskop zu erkennen sind. Solche Agglomeration ist ferner nicht mit dem Herstellungsprozeß einer entsprechenden Zubereitung abgeschlossen, sondern setzt sich während der Lagerung fort. Das „Weißein“ kann sich daher über einen längeren Zeitraum noch verstärken. Auch kann das Ausölen oder gar Brechen einer Emulsion mittel- oder langfristige Folge einer derartigen Agglomeration sein.

Ein weiterer Nachteil des Einsatzes anorganischer Pigmente in kosmetischen Formulierungen ist, daß solche Pigmente in den weitaus meisten Fällen zu starker Hauttrockenheit führen.

Dennoch bestand der Nachteil des Standes der Technik, daß in der Regel entweder nur vergleichsweise niedrige Lichtschutzfaktoren erreicht werden konnten, oder daß die Lichtschutzfilter nicht die genügende UV-Stabilität aufwiesen oder nicht genügende physiologische Verträglichkeit aufwiesen oder nicht genügend hohe Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aufwiesen oder auch sonstige Inkompatibilitäten mit kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen oder mehrere Nachteile zugleich.

Häufige Erscheinungsformen kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen sind feindisperse Mehrphasensysteme, in welchen eine oder mehrere Fett- bzw. Ölphasen neben einer bzw. mehreren Wasserphasen vorliegen. Von diesen Systemen sind wiederum die eigentlichen Emulsionen die am weitesten verbreiteten.

In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Die Tröpfchendurchmesser der gewöhnlichen Emulsionen liegen im Bereich von ca 1  $\mu\text{m}$  bis ca. 50  $\mu\text{m}$ . Feinere „Makroemulsionen“, deren Tröpfchendurchmesser im Bereich von ca.  $10^{-1}$   $\mu\text{m}$  bis ca. 1  $\mu\text{m}$  liegen, sind, wiederum ohne färbende Zusätze, bläulichweißgefärbt und undurchsichtig.

Der Tröpfchendurchmesser von transparenten bzw. transluzenten Mikroemulsionen dagegen liegt im Bereich von etwa  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  bis etwa  $10^{-1}$   $\mu\text{m}$ . Solche Mikroemulsionen sind meist niedrigviskos. Die Viskosität vieler Mikroemulsionen vom O/W-Typ ist vergleichbar mit der des Wassers.

Nachteilig an vielen O/W-Emulsionen des Standes der Technik ist, daß stets ein hoher Gehalt an einem oder mehreren Emulgatoren eingesetzt werden muß, da die geringe Tröpfchengröße eine hohe Grenzfläche zwischen den Phasen bedingt, welche in der Regel durch Emulgatoren stabilisiert werden muß.

Wasserlösliche UV-Filtersubstanzen sind Elektrolyte, welche insbesondere O/W-Emulsionen destabilisieren. Um dieser Destabilisierung entgegenzuwirken, werden polyethoxylierte Emulgatoren eingesetzt. Diese haben aber oft dermatologische Nachteile, denn zwar ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

So ist bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette, und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch „Mallorca-Akne“ genannt. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, Sonnenschutzprodukte zu entwickeln.

Obwohl es durchaus vorteilhafte kosmetische bzw. dermatologische Zubereitungen zum Schutze der Haut vor den schädlichen Folgen der Einwirkung von UV-

Licht gibt, ist ein oft beobachteter Nachteil, daß die Zubereitungen nicht oder nicht hinreichend wasserfest sind.

Lichtschutzzubereitungen werden besonders häufig an Badestränden bzw. in Freibädern benötigt und angewandt. Wünschenswert ist dann, daß die Lichtschutzformulierung weitgehend wasserfest ist, daß sie also nicht oder nur in geringem Maße von der Haut abgewaschen wird.

Höhere Lichtschutzfaktoren, also etwa solche die oberhalb von LF 15 angesiedelt sind, lassen sich im allgemeinen nur durch hohe Mengen an UV-Filtersubstanzen erreichen. Soll ein Sonnenschutzprodukt auch nach dem Baden noch einen hohen Lichtschutzfaktor aufweisen, muß insbesondere die UV-Filtersubstanz auf der Haut erhalten bleiben.

Es ist an sich schon lästig, wenn nach dem Baden das Sonnenschutzprodukt erneut aufgetragen werden muß. Beim Baden selbst kann die Verwendung einer abwaschbaren Lichtschutzformulierung unter Umständen sogar leichtsinnig und schädlich für die Haut sein, da Wasser das Licht im UVA- und UVB-Bereich schlecht absorbiert, infolgedessen keinen nennenswerten UV-Schutz darstellt, nicht einmal für untergetauchte Hautbereiche.

Für wasserfeste Lichtschutzformulierungen verwendet der Stand der Technik üblicherweise nichtwasserlösliche UV-Filtersubstanzen, wasserabweisende Rohstoffe (z.B. Siliconöle in hohen Konzentrationen) und/oder Filmbildner, insbesondere hochmolekulare Verbindungen (z.B. PVP/Hexadecen-Copolymere). Dabei werden Barrieren zwischen den auf der Haut aufliegenden UV-Filtersubstanzen und dem Wasser aufgebaut.

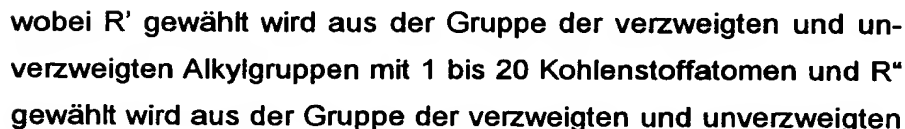
Nachteilig dabei ist, daß die Diffusion der Filtersubstanzen ins Wasser zwar verzögert, aber nicht vollständig verhindert werden kann. Deshalb können derartige Produkte bei längerem Baden beachtlich an Schutzwirkung verlieren.

Wenigstens einigen, wenn nicht allen diesen Nachteilen abzuhelpen, war also Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

- 



- 

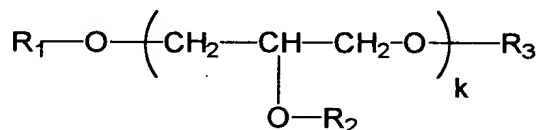


Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft sind lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus

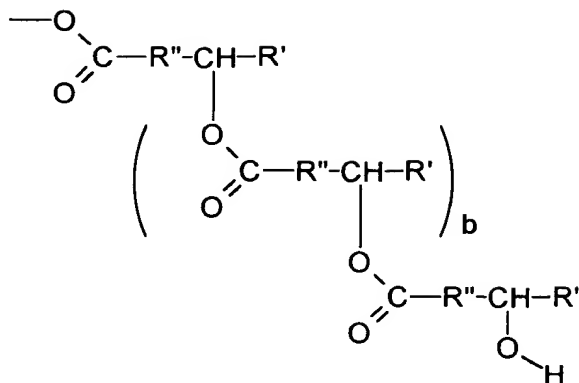
- (a) einer oder mehreren UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen und
- (b) einer oder mehreren grenzflächenaktiven Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



, wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:
  - H, wobei aber wenigstens einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  nicht H sein darf,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste, wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
    - verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
    - Polyesterreste der allgemeinen Struktur





wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R'' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

und

- (c) einem oder mehreren kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklichen anorganischen Pigmenten, welche bevorzugt oberflächlich hydrophobiert sind.

Eine weitere vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von

- (a) einem oder mehreren kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklichen anorganischen Pigmenten, welche bevorzugt oberflächlich hydrophobiert sind.

zum Erzielen oder Erhöhen von Wasserfestigkeit kosmetischer oder dermatologischer Lichtschutzformulierungen, welche in Form von O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen vorliegen,

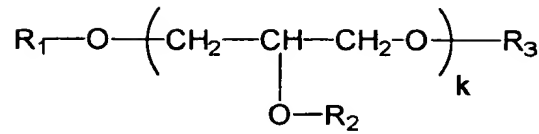
- (b) wobei die oberflächlich hydrophobierten anorganischen Pigmente in die Ölphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und

- (c) wobei gegebenenfalls hydrophile anorganische Pigmente in die Wasserphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und

welche

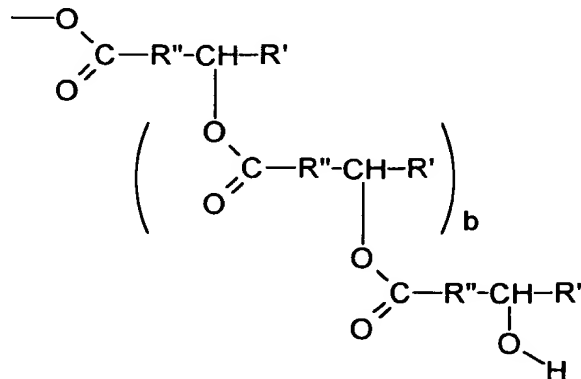
- (d) eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen, und

- (e) eine oder mehrere grenzflächenaktive Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:
  - H, wobei aber wenigstens einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  nicht H sein darf,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste, wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
    - verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
    - Polyesterreste der allgemeinen Struktur

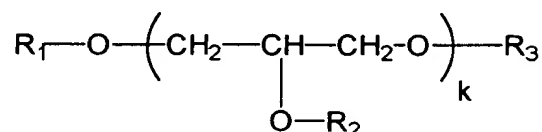


wobei  $R'$  gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und  $R''$  gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

enthalten.

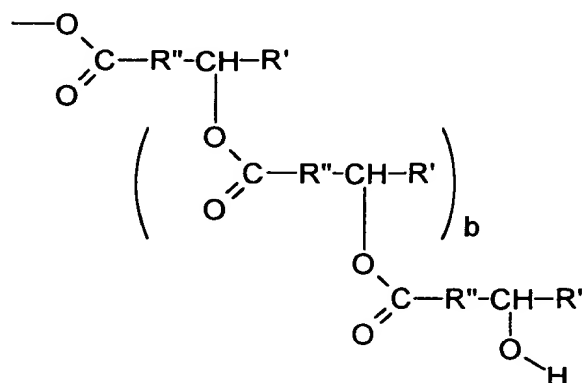
Noch eine weitere vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von

- (a) einer oder mehreren grenzflächenaktiven Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



, wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:
  - H, wobei aber wenigstens einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  nicht H sein darf,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste, wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
    - verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
    - Polyesterreste der allgemeinen Struktur



wobei  $R'$  gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und  $R''$  gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

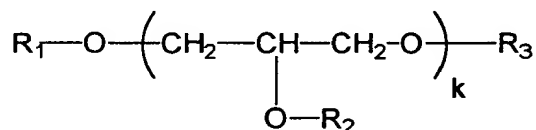
zum Erzielen oder Erhöhen von Wasserfestigkeit kosmetischer oder dermatologischer Lichtschutzformulierungen, welche in Form von O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen vorliegen, welche

- (b) eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen, und welche gegebenenfalls ferner enthalten
- (c) ein oder mehrere kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenkliche anorganische Pigmente, welche oberflächlich hydrophobiert sind, und welche in die Ölphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und
- (d) wobei gegebenenfalls weiter enthaltene hydrophile anorganische Pigmente in die Wasserphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind.

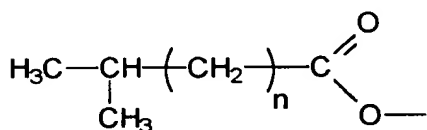
Erfindungsgemäße Zubereitungen bzw. die geschilderten erfindungsgemäßen Verwendungen helfen den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik in überraschender Weise ab. Erfindungsgemäß sind höhere Lichtschutzfaktoren erreichbar als der Stand der Technik dies hätte annehmen lassen.

Ferner ließ der Stand der Technik nicht erahnen, daß erfindungsgemäß wasserfeste Zubereitungen erhältlich sind, welche erheblich höhere Wasserfestigkeit erzielen können als Zubereitungen des Standes der Technik, wodurch auch beispielsweise nach dem Baden noch hohe Lichtschutzfaktoren erreichbar sind.

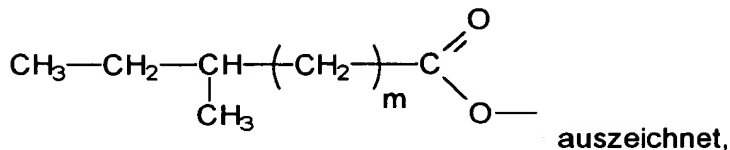
In den Substanzen der allgemeinen Strukturformel



können  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  vorteilhaft Wasserstoffatome darstellen, werden aber ebenfalls vorteilhaft aus der Gruppe Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isopropyl-, Myristoyl-, Palmitoyl-, Stearoyl- und Eicosoyl- gewählt, sowie aus der Gruppe, die sich durch die chemischen Strukturen .



wobei n Zahlen von 10 bis 20 annimmt, von diesen bevorzugt der Isostearoylrest, bzw.



wobei m Zahlen von 9 bis 19 annimmt.

k nimmt bevorzugt Werte von 1 - 5, besonders bevorzugt Werte von 2 bis 4 an.

Als besonders vorteilhaft haben sich erfindungsgemäße lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen erwiesen, welche Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester bzw. Tetraglycerinester darstellen und Monoester der Isostearinsäure sind, insbesondere bevorzugt ist das Tetraglycerinmonoisostearat, welches analog zur CTFA-Nomenklatur auch Polyglyceryl-4-Isostearat genannt wird.

Solche Isostearinsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung „Isolan GI 34“ der Gesellschaft Henkel Goldschmidt Chemical Corp.

Als besonders vorteilhaft haben sich auch erfindungsgemäße lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen erwiesen, welche Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester bzw. Tetraglycerinester darstellen und Diester der Isostearinsäure sind, insbesondere bevorzugt ist das Triglycerindiisostearat, welches analog zur CTFA-Nomenklatur auch Polyglyceryl-3-Diisostearat genannt wird.

Solche Isostearinsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung „Lameform TGI“ der Gesellschaft Henkel KGaA.

Als ebenfalls besonders vorteilhaft haben sich erfindungsgemäße lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen erwiesen, welche als Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester bzw. Tetraglycerinester darstellen und Gemische aus Monoestern und Diestern der Isostearinsäure enthalten, insbesondere bevorzugt dabei sind etwa äquimolare Gemische, wie beispielsweise das Diglycerinsesquiisostearat, welches analog zur CTFA-Nomenklatur auch Polyglyceryl-2-Sesquiisostearat genannt wird.

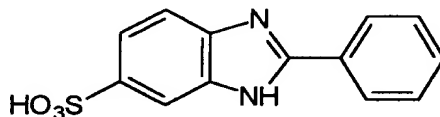
Solche Isostearinsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung „Hostacerin DGI“ der Gesellschaft Hoechst AG.

Als besonders vorteilhaft haben sich erfindungsgemäße lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen erwiesen, bei welchen die Polyesterreste von der Hydroxystearinsäure abgeleitet sind, insbesondere vorteilhaft das „Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat“, welches unter den Registriernummern 156531-21-4 bzw. 144470-58-6 in den „Chemical Abstracts“ abgelegt ist, und welcher beispielsweise unter der Warenbezeichnung DEHYMULS® PGPH von der Henkel KGaA erhältlich ist.

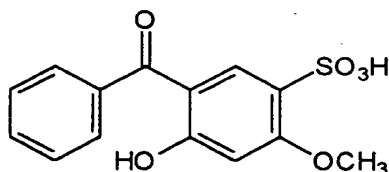
Erfindungsgemäß können solche grenzflächenaktiven Substanzen in Konzentrationen von 0,005 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, vorliegen. Dabei werden Konzentrationen von 0,5 - 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 - 5 Gew.-%, bevorzugt.

Vorteilhafte sulfonierte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere:

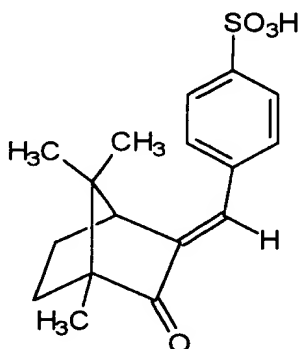
Die 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz



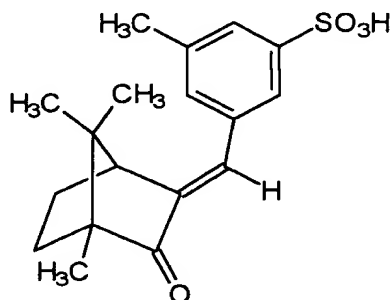
Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz:



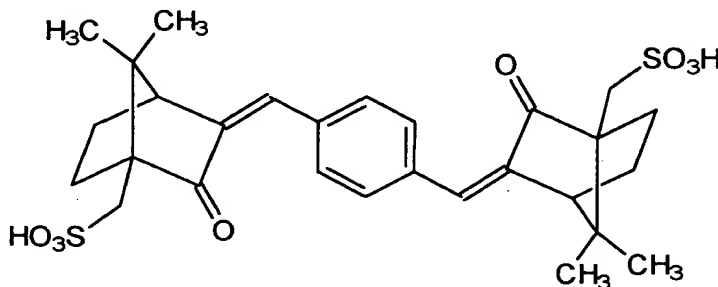
Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz:



Die 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz:



Das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl-)Benzol und dessen Salze (die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure bezeichnet:



Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen enthalten anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans ( $\text{TiO}_2$ ), Zinks ( $\text{ZnO}$ ), Eisens (z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Zirkoniums ( $\text{ZrO}_2$ ), Siliciums ( $\text{SiO}_2$ ),

Mangans (z.B.  $\text{MnO}$ ), Aluminiums ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Cers (z.B.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von  $\text{TiO}_2$ .

Die anorganischen Pigmente liegen erfindungsgemäß in hydrophober Form vor, d.h., daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird.  $n$  und  $m$  sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter,  $R$  und  $R'$  die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-OS 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

Vorteilhafte  $\text{TiO}_2$ -Pigmente sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen T 805 von der Firma Degussa oder MT 100 T von der Firma Tayca oder M 160 von der Firma Kemira erhältlich.

Als gewünschtenfalls zusätzlich vorhandene wasserdispergierbare (also hydrophile) anorganische Mikropigmente können beispielsweise solche Produkte gewählt werden, welche unter der Handelsbezeichnung Tioveil® von der Firma Tioxide erhältlich sind.

Die Gesamtmenge an anorganischen Pigmenten, insbesondere hydrophoben anorganischen Mikropigmenten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 10,0, insbesondere 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

In den erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, haben ferner auch die schwererlöslichen Komponenten eine bessere Löslichkeit



als in den Zubereitungen des Standes der Technik, auch dann, wenn mehrere solcher Komponenten vorliegen.

Erfindungsgemäß kann ferner die Agglomeration anorganischer Pigmentpartikel (welche natürlich dispergiert, und nicht gelöst, vorliegen) mit den Folgen „Weißen“, Ausölen, Brechen der Emulsion verhindert werden, auch dann, wenn zusätzlich ein oder mehrere schwererlösliche Komponenten vorliegen.

Weiterhin sind erfindungsgemäß Lichtschutzzubereitungen erhältlich, welche höhere Stabilität, insbesondere Stabilität gegen Zersetzung unter dem Einfluß von Licht, ganz besonders UV-Licht, aufweisen, als der Stand der Technik hätte erwarten lassen. Insbesondere die Stabilität von 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan wird drastisch erhöht.

Weiterhin sind erfindungsgemäß besonders gut hautverträgliche Zubereitungen erhältlich, wobei wertvolle Inhaltsstoffe besonders gut auf der Haut verteilt werden können.

Die Gesamtmenge an der oder den wasserlöslichen UV-Filtersubstanzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure (sofern es diese Substanz ist, welche als sulfonierte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll) bzw. deren Salzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird, vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure (sofern es diese Substanz ist, welche als sulfonierte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll) bzw. deren Salzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich

von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure (sofern es diese Substanz ist, welche als sulfonierte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll) bzw. deren Salzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure (sofern es diese Substanz ist, welche als sulfonierte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll) bzw. deren Salzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure (sofern es diese Substanz ist, welche als sulfonierte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll) bzw. deren Salzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris-(2-ethylhexylester) (als an sich fakultativ einzusetzender zusätzlicher UV-Filtersubstanz) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (als an sich fakultativ einzusetzender zusätzlicher UV-Filtersubstanz) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

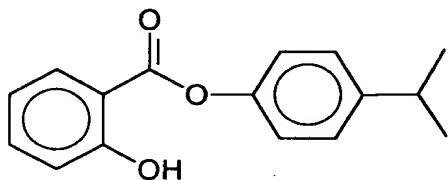
Die Gesamtmenge an 4-Methylbenzylidencampher (als an sich fakultativ einzusetzender zusätzlicher UV-Filtersubstanz) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 2-Ethylhexyl-p-methoxy-cinnamat (als an sich fakultativ einzusetzender zusätzlicher UV-Filtersubstanz) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 7,5 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

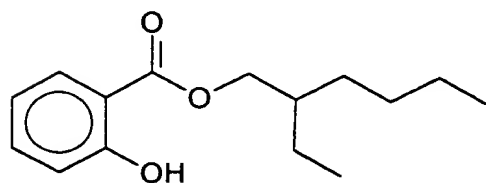
Die Gesamtmenge an Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (als an sich fakultativ einzusetzender zusätzlicher UV-Filtersubstanz) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Ferner ist vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit weiteren UVA- und/oder UVB-Filtern zu kombinieren.

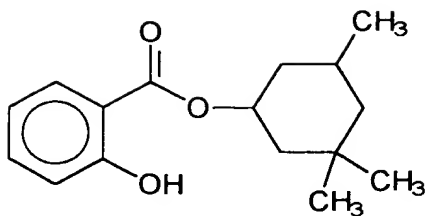
Ferner kann gegebenenfalls von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit weiteren UVA- und/oder UVB-Filtern zu kombinieren, beispielsweise bestimmten Salicylsäurederivaten wie



(4-Isopropylbenzylsalicylat),



(2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat),



(Homomenthylsalicylat).

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Salicylsäurederivaten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 8,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Wenn Ethylhexylsalicylat gewählt wird, ist es von Vorteil, dessen Gesamtmenge aus dem Bereich von 0,1 - 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 2,5 Gew.-% zu wählen. Wenn Homomenthylsalicylat gewählt wird, ist es von Vorteil, dessen Gesamtmenge aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 5,0 Gew.-% zu wählen.

Es kann auch von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Kombinationen mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, außer den erfindungsgemäßen Kombinationen weitere UVA-Filter und/oder UVB-Filter einzusetzen, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel dienen.

Vorteilhafte öllösliche UVB-Filtersubstanzen sind z.B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;

- 4-Aminobenzoessäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoessäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Wie zuvor erwähnt, erlaubt es die vorliegende Erfindung, bei geringerer Gesamtkonzentration an UV-Filtersubstanzen zu vergleichbarer oder sogar höherer Lichtschutzfilterwirkung zu gelangen, als es der Stand der Technik bislang erlaubte. Dazu hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, einen zusätzlichen Gehalt an kosmetisch bzw. pharmazeutisch akzeptablen Elektrolyten einzuführen. Über weite Konzentrationsbereiche ist es möglich, die Konzentration der UV-Filtersubstanz oder -substanzen um den gleichen oder doch zumindest vergleichbaren Gehalt zu reduzieren mit dem die Rezeptur gleichsam mit einem oder mehreren Elektrolyten aufgefüllt wird. Als untere Grenze, bei dem sich dieses Verhalten in für den Anwender relevanter Weise bemerkbar macht, hat sich in der Regel ein Gesamtgehalt von etwa 0,5 Gew.-% an UV-Filtersubstanzen herausgestellt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten daher vorteilhaft Elektrolyte, insbesondere eines oder mehrere Salze mit folgenden Anionen: Chloride, ferner anorganische Oxo-Element-Anionen, von diesen insbesondere Sulfate, Carbonate, Phosphate, Borate und Aluminate. Auch auf organischen Anionen basierende Elektrolyte können vorteilhaft verwendet werden, beispielsweise Lactate, Acetate, Benzoate, Propionate, Tartrate, Citrate und andere mehr. Vergleichbare Effekte sind auch durch Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze zu erzielen.

Als Kationen der Salze werden bevorzugt Ammonium,- Alkylammonium,- Alkalimetall-, Erdalkalimetall,- Magnesium-, Eisen- bzw. Zinkionen verwendet. Es bedarf an sich keiner Erwähnung, daß in Kosmetika nur physiologisch unbedenkliche Elektrolyte verwendet werden sollten. Besonders bevorzugt sind Kaliumchlorid, Kochsalz, Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Mischungen daraus. Ebenfalls vorteilhaft sind Salzmischungen wie sie im natürlichen Salz vom Toten Meer auftreten.

Die Konzentration des oder der Elektrolyte sollte etwa 0,1 - 10,0 Gew.-%, besonders vorteilhaft etwa 0,3 - 8,0 Gew.% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutzformulierungen können wie üblich zusammengesetzt sein und dem kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorteilhaft können diese zusätzlich mindestens einen weiteren UVA-Filter und/oder mindestens einen weiteren UVB-Filter enthalten.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, weitere Emulgatoren oder Silikonderivate.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocystein-sulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Die Ölphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisonanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylrucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die



Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoleicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Vorteilhaft beträgt der Gehalt an der Ölphase zwischen 1 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, bevorzugt 2,5 - 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 - 15 Gew.-%.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

**Beispiel 1**

	Gew.-%
Polyglyceryl-4-Isostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylylether	2,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	3,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 2**

	Gew.-%
Polyglyceryl-4-Isostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
Dicaprylylether	1,67
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	5,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophil)	5,00
Butylenglycol	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 3**

	Gew.-%
Polyglyceryl-4-Isostearat	3,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylether	1,67
Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenme- thyl-10-Sulfonsäure)	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	5,00
Glycerinmonostearat	2,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 4**

	Gew.-%
Polyglyceryl-4-Isostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
C- <sub>12-15</sub> -Alkylbenzoate	5,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	2,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	2,50
Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'- hexyloxy)]-triazin	3,00
4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydiben- zoylmethan	2,00
Butylenglycol	3,00
4-Methyl-Benzylidencampher	2,00
Tocopherylacetat	1,00
Sorbitanmonostearat	2,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

### **Beispiel 5**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3-Diisostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylether	2,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	3,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

### **Beispiel 6**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3-Diisostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
Dicaprylether	1,67
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	5,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophil)	5,00
Butylenglycol	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 7**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3-Diisostearat	3,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylether	1,67
Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenme- thyl-10-Sulfonsäure)	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	5,00
Glycerinmonostearat	2,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 8**

	Gew.-%
Polyglyceryl-3-Diisostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
C- <sub>12-15</sub> -Alkylbenzoate	5,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	2,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	2,50
Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'- hexyloxy)]-triazin	3,00
4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydiben- zoylmethan	2,00
Butylenglycol	3,00
4-Methyl-Benzylidencampher	2,00
Tocopherylacetat	1,00
Sorbitanmonostearat	2,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

### Beispiel 9

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Sesquiosostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylylether	2,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	3,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

### Beispiel 10

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Sesquiosostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
Dicaprylylether	1,67
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	5,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophil)	5,00
Butylenglycol	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

### Beispiel 11

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Sesquiisostearat	3,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylylether	1,67
Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure)	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	5,00
Glycerinmonostearat	2,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

### Beispiel 12

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Sesquiisostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
C- <sub>12-15</sub> -Alkylbenzoate	5,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	2,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	2,50
Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-triazin	3,00
4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan	2,00
Butylenglycol	3,00
4-Methyl-Benzylidencampher	2,00
Tocopherylacetat	1,00
Sorbitanmonostearat	2,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00



**Beispiel 13**

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylether	2,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	3,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

**Beispiel 14**

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
Dicaprylether	1,67
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	5,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophil)	5,00
Butylenglycol	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

### **Beispiel 15**

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	3,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylylether	1,67
Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenme- thyl-10-Sulfonsäure)	4,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	5,00
Glycerinmonostearat	2,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

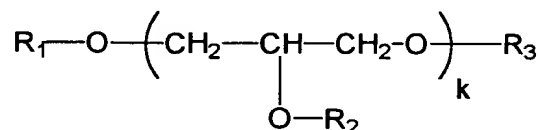
### **Beispiel 16**

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
C- <sub>12-15</sub> -Alkylbenzoate	5,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	2,00
TiO <sub>2</sub> (hydrophob)	2,50
Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'- hexyloxy)]-triazin	3,00
4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydiben- zoylmethan	2,00
Butylenglycol	3,00
4-Methyl-Benzylidencampher	2,00
Tocopherylacetat	1,00
Sorbitanmonostearat	2,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

# Patentansprüche:

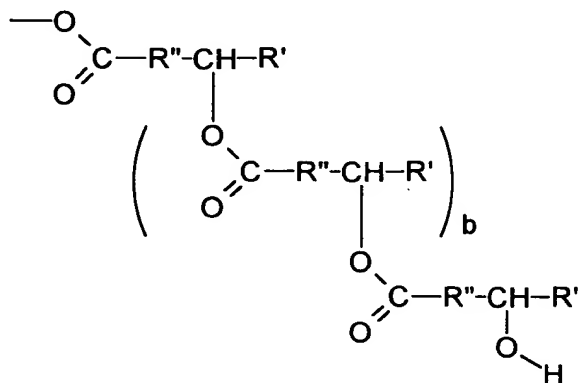
## 1. Lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus

- (a) einer oder mehreren UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen und
- (b) einer oder mehreren grenzflächenaktiven Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



, wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:
  - H, wobei aber wenigstens einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  nicht H sein darf,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste, wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
    - verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
    - Polyesterreste der allgemeinen Struktur

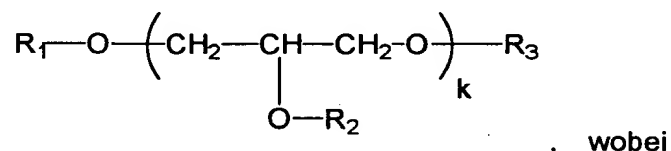


wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R" gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann.

2. Lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen nach Anspruch 1 mit einem zusätzlichen Gehalt an einem oder mehreren kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklichen anorganischen Pigmenten, welche bevorzugt oberflächlich hydrophobiert sind.

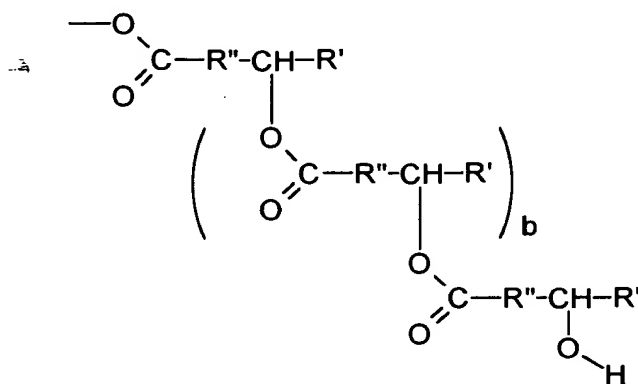
3. Verwendung von

- (a) einem oder mehreren kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklichen anorganischen Pigmenten, welche bevorzugt oberflächlich hydrophobiert sind. zum Erzielen oder Erhöhen von Wasserfestigkeit kosmetischer oder dermatologischer Lichtschutzformulierungen, welche in Form von O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen vorliegen,
- (b) wobei die oberflächlich hydrophobierten anorganischen Pigmente in die Ölphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und
- (c) wobei gegebenenfalls hydrophile anorganische Pigmente in die Wasserphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und welche
- (d) eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen, und
- (e) eine oder mehrere grenzflächenaktive Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:
  - H, wobei aber wenigstens einer der Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> nicht H sein darf,

- verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
- wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
- verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
  - Polyesterreste der allgemeinen Struktur

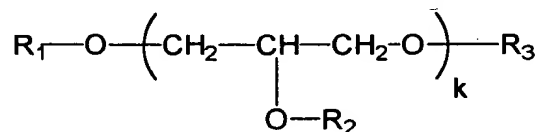


wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R'' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann.

**enthalten.**

#### 4. Verwendung von

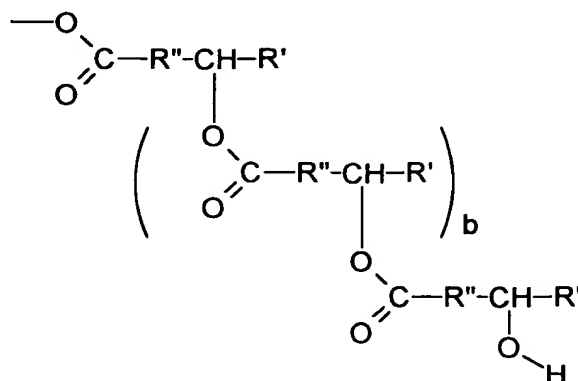
- (a) einer oder mehreren grenzflächenaktiven Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



, wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:

- H, wobei aber wenigstens einer der Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  nicht H sein darf,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
  - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
- wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
- verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
  - Polyesterreste der allgemeinen Struktur



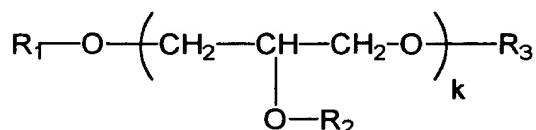
wobei  $R'$  gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und  $R''$  gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und  $b$  Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

zum Erzielen oder Erhöhen von Wasserfestigkeit kosmetischer oder dermatologischer Lichtschutzformulierungen, welche in Form von O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen vorliegen, welche

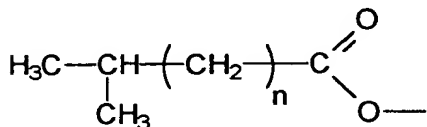
- (b) eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen, und welche gegebenenfalls ferner enthalten
- (c) ein oder mehrere kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenkliche anorganische Pigmente, welche oberflächlich hydrophobiert sind, und welche in die Ölphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und

- (d) wobei gegebenenfalls weiter enthaltene hydrophile anorganische Pigmente in die Wasserphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind.

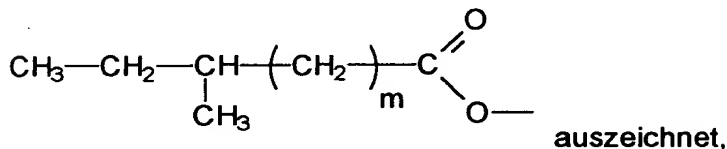
5. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder 2 oder Verwendungen nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Substanzen der allgemeinen Strukturformel



$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gewählt werden aus der Gruppe H, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Myristoyl-, Palmitoyl-, Stearoyl- und Eicosoyl-, sowie aus der Gruppe, die sich durch die chemischen Strukturen .

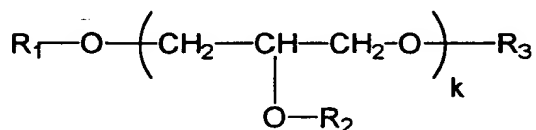


wobei  $n$  Zahlen von 10 bis 20 annimmt, von diesen bevorzugt der Isostearoylrest, bzw.



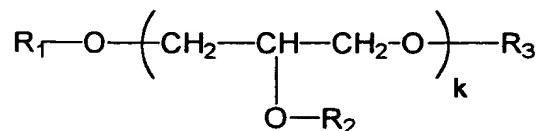
wobei  $m$  Zahlen von 9 bis 19 annimmt.

6. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder 2 oder Verwendungen nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanzen der allgemeinen Strukturformel



gewählt werden aus der Gruppe Polyglyceryl-4-Isostearat, Polyglyceryl-3-Diisostearat Polyglyceryl-2-Sesquiisostearat, Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat.

7. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder 2 oder Verwendungen nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanzen der allgemeinen Strukturformel



in Konzentrationen von 0,005 bis 50 Gew.%, bevorzugt in Konzentrationen von 0,5 - 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 - 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, vorliegen.



**Zusammenfassung:**

Lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus

- (a) einer oder mehreren UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen und
- (b) einer oder mehreren grenzflächenaktiven Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Mono- bzw. Oligoglycerinester.